

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-008646

(43)Date of publication of application : 11.01.2002

(51)Int.Cl. H01M 4/24
H01M 4/26
H01M 4/38
H01M 4/62
H01M 4/74
H01M 10/30

(21)Application number : 2000-192271

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 27.06.2000

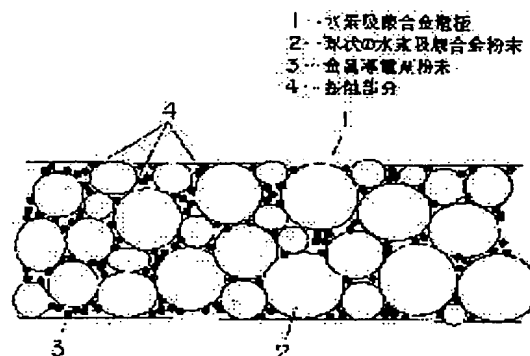
(72)Inventor : KURANAKA SATOSHI
MAEDA AKIHIRO

(54) ALKALINE STORAGE BATTERY AND PRODUCTION METHOD OF ELECTRODE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To control corrosion resistance against an electrolyte and powdering of alloy by cycle with a hydrogen-storing alloy electrode as a negative electrode without deteriorating discharging characteristics to enhance durability as an alloy and an electrode plate so as to improve large current discharging characteristics and life characteristics.

SOLUTION: For the alkaline storage battery, a hydrogen-storing alloy electrode 1 is composed of at least two kinds of powder of spherical hydrogen-storing alloy powder 2 and a plurality of particles metallic conductor powder 3 arranged about the alloy powder 2 so as to surrounded it, and contact portions 4 with each other are integrally sintered by Joule heat by energizing.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-8646

(P2002-8646A)

(43) 公開日 平成14年1月11日 (2002.1.11)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 0 1 M	4/24	H 0 1 M	J 5 H 0 1 7
	4/26		J 5 H 0 2 8
	4/38		A 5 H 0 5 0
	4/62		C
	4/74		C
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2000-192271(P2000-192271)	(71)出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	平成12年6月27日(2000.6.27)	(72)発明者	倉中 聡 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72)発明者	前田 明宏 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(74)代理人	100097445 弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

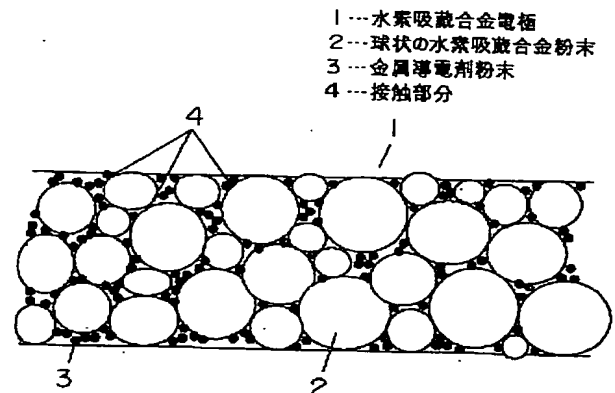
最終頁に続く	
--------	--

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池及びその電極の製造法

(57) 【要約】

【課題】 水素吸蔵合金電極において、放電特性向上と耐食性向上は相反関係にあるため、アルカリ蓄電池での放電特性と寿命特性の両立がし難い。そこで、負極をなす水素吸蔵合金電極で、放電特性を劣化させることなく、電解液に対する耐食性及びサイクルによる合金の微粉化を抑制して合金及び極板として耐久性を高め、高率放電特性と寿命特性の向上を図った。

【解決手段】 水素吸蔵合金電極1が、球状の水素吸蔵合金粉末2と前記合金粉末2の周囲にこれを取り巻くように複数個が配置された金属導電剤粉末3の少なくとも2種の粉末からなり、互いの接触部分4を、通電によるジュール熱により焼結一体化したものであるアルカリ蓄電池。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素吸蔵合金負極、水酸化ニッケル正極、セパレータ、アルカリ電解液、及び密閉容器からなるアルカリ蓄電池において、前記負極が球状の水素吸蔵合金粉末と前記合金粉末の周囲にこれを取り巻くように複数個が配置された金属導電剤粉末の少なくとも2種の粉末からなり、互いに接触する部分は通電によるジュール熱により焼結されていることを特徴とするアルカリ蓄電池。

【請求項2】 負極、正極及びセパレータは捲回されている渦巻き型かまたは帯状の負極がつづら折りされた角型アルカリ蓄電池において、前記負極は芯材とこれに一体に形成された焼結層とから構成されていて、焼結層は球状の水素吸蔵合金粉末と、この合金粉末の周囲にこれを取り巻くように複数個が配置された金属導電剤粉末とを含み、これら粉末の互いに接触する部分は焼結により一体化していることを特徴とするアルカリ蓄電池。

【請求項3】 前記芯材はラスメタルまたはパンチングメタルであり、その両面に焼結層が形成されている請求項2記載のアルカリ蓄電池。

【請求項4】 前記金属導電剤は、ニッケル(Ni)粉末である請求項1から3のいずれかに記載のアルカリ蓄電池。

【請求項5】 前記合金粉末の表面部分は、その内部よりも組成的にニッケルの存在量が多いものである請求項1から4のいずれかに記載のアルカリ蓄電池。

【請求項6】 アトマイズまたは遠心噴霧法により球状の水素吸蔵合金粉末を合成し、前記合金粉末と金属導電剤を均一に混合し、前記混合物を加圧しつつ通電することで粉末相互の接触部を焼結することを特徴とする電極の製造法。

【請求項7】 前記混合物を芯材の両面に供給しつつ加圧と通電焼結を同時に施して電極を形成する請求項6記載の電極の製造法。

【請求項8】 前記合金粉末を合成した後、粉末の表面部分にその内部よりも組成的にニッケルの存在量を多くする処理(表面Ni富化処理)を施してから前記金属導電剤と混合する請求項6または7に記載の電極の製造法。

【請求項9】 前記合金粉末の表面Ni富化処理は、合金粉末を酸でエッチングした後水洗する酸処理と、合金粉末を高温のアルカリ液でエッチングした後水洗するアルカリ処理を施し、ついで合金粉末を乾燥させたものである請求項8記載の電極の製造法。

【請求項10】 前記合金粉末の表面Ni富化処理は、メカノフュージョン法によりニッケル黒を粉末表面に付着するものである請求項8記載の電極の製造法。

【請求項11】 球状の水素吸蔵合金粉末を合成し、この粉末を酸処理とアルカリ処理を組み合わせる表面処理

し、ついで表面処理された合金粉末を金属導電剤、水及び水溶性増粘剤と練合してペーストを調整し、このペーストで作成したシートを乾燥し、乾燥したシートを加圧しつつ通電発熱させて焼結することを特徴とする電極の製造法。

【請求項12】 前記ペーストを、対をなす回転ロールの上側から供給し、ロール間を通す加圧処理によりシート状とする請求項11記載の電極の製造法。

【請求項13】 前記ペーストをラスメタルまたはパンチングメタルからなる芯材の両面に塗着してシート状にする請求項11記載の電極の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気化学的に水素の吸蔵、放出が可能な水素吸蔵合金電極を備えたアルカリ蓄電池及びその電極の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、アルカリ蓄電池において、水素吸蔵合金を使った電極は主にペースト塗着式によって作られていた。これは例えば米国特許第5,527,638号明細書に記載されたように、水素吸蔵合金粉末、スチレン・ブタジエン・ラバー(SBR)またはカルボキシル・メチル・セルロース(CMC)などの有機バインダー、およびカーボンなどの導電剤粉末を混練してペースト状とし、パンチングメタルなどの導電性芯材の両面に塗着し、その後乾燥及び圧延を施し、切断して電極とする方法である。このペースト塗着式は量産化に向いており、多くのメーカー、場所で実施化されている。

【0003】しかし、従来のペースト塗着式電極では、合金粉末と導電剤は結着剤により接触しているのみであり、導電性結合は強固ではない。そこで、ペースト塗着式の電極よりも高率放電特性の向上が期待できるとして、電極を作る際に、電極またはその前駆体を焼結する工程を含むものは焼結式と呼ばれ、これにも数多くの提案がされている(例えば、特開平3-294405号公報、特開平7-307154号および特開平9-245797号各公報など)。その中でも近年、水素吸蔵合金粉末を強固に結合するため、合金粉末をその圧延中に通電発熱により焼結する通電焼結法が、例えば特開平11-35007号公報および特開2000-30700号公報において提案されている。

【0004】一般的に、水素吸蔵合金電極は、極板としての耐久性は十分に確保できたとしても、水素吸蔵合金自体が、使用中に微粉化してろくなくなったり、電解液中に溶出したりして電極としての耐久性が劣化し、結果として寿命が短くなるという課題があった。提案されている通電焼結法では、それぞれ、接着剤とニッケル多孔シートにより、極板としての耐久性を確保しているが、それらによる電極反応の阻害がある分、放電特性が劣化している。

【0005】さらに、合金粉末間のみが通電焼結で強固に結合されているだけであるので、サイクル使用により合金粉末自体が微粉化により離れてしまうと、電池反応に寄与しない部分が大きくなり、その結果、寿命特性が悪くなるという課題があった。

【0006】また、合金自体の耐食性を高めるものとして、ガスアトマイズまたは遠心噴霧法で作られた球状の水素吸蔵合金を使う方法も、例えば特許第2982195号公報で提案されている。

【0007】しかし、球状の水素吸蔵合金粉末を、ペースト塗着式等の従来方法で電極にした場合、水素吸蔵合金粉末と導電剤との接触は、粉末表面が球状のため接触面積が小さくなり、かつこれらの結合も、弱いものとなり、導電性がとりにくい。そのため、高率放電などの特性が悪化するが、多量の導電剤が必要であるという課題があった。高率放電などの特性を維持し、合金あたりの放電容量を大きくするため、多量の導電剤を使う場合、結果として電極の体積あたりの放電容量が小さくなると言う不都合がある。

【0008】これへの対処として、例えば特許2972919号公報ではガスアトマイズ法で得られた粉末を粉砕する方法が提案されている。この場合、粉砕により合金粉末は球状でなくなり、その表面積が増える結果、放電特性は向上するが、反面耐食性が悪くなる。つまり、放電特性向上と耐食性の向上は相反関係になっており両立が難しかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】以上述べたとおり、水素吸蔵合金電極において放電特性向上と耐食性向上は相反関係にあるため、アルカリ蓄電池での放電特性と寿命特性の両立が難しかった。

【0010】本発明の目的は、上記の問題点を解決し、負極をなす水素吸蔵合金電極で、放電特性を劣化させることなく、電解液に対する耐食性及びサイクル劣化による合金の微粉化を抑制して合金自体及び極板として耐久性を高めることにより、高率放電特性と寿命特性の両方を向上したアルカリ蓄電池を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、水素吸蔵合金負極、水酸化ニッケル正極、セパレータ、アルカリ電解液、及び密閉容器からなるアルカリ蓄電池において、前記負極が球状の水素吸蔵合金粉末とこの合金粉末の周囲を取り巻くように複数個が配置された金属導電剤粉末の少なくとも2種の粉末からなり、これらは互いに接触する部分で焼結により一体に結合されているものである。この焼結により一体に結合されているものは、電極形状とするため、多くの場合に層状となっているので、以後、これを焼結層と称す。

【0012】また、負極、正極及びセパレータが捲回されている渦巻き型か、または帯状の負極がつづら折りさ

れた角型アルカリ蓄電池においては、前記負極は芯材とこれに一体に形成された焼結層とから構成されているものである。

【0013】さらに本発明は、アトマイズまたは遠心噴霧法により球状の水素吸蔵合金粉末を合成し、前記合金粉末と金属導電剤を均一に混合し、前記混合物を加圧しつつ通電することで粉末相互の接触部を焼結することを特徴とする電極の製造法である。

【0014】さらに本発明は、球状の水素吸蔵合金粉末を合成し、この粉末を酸処理とアルカリ処理を組み合わせて表面処理し、ついで表面処理された合金粉末を金属導電剤、水及び水溶性増粘剤と練合してペーストを調整し、このペーストで作成したシートを乾燥し、乾燥したシートを加圧しつつ通電発熱させて焼結することを特徴とする電極の製造法である。

【0015】また、前記ペーストをラスメタルまたはパンチングメタルの両面に塗着することによりシート状にするのも好ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、図1～4及び実施例を用いて具体的に説明する。

【0017】本発明は、球状の水素吸蔵合金粉末と金属導電剤とを、通電によるジュール熱により焼結した（通電焼結式）水素吸蔵合金電極を用いて構成したアルカリ蓄電池およびその電極の製造方法に関するものである。

【0018】すなわち、本発明の負極は、従来から主に用いられているカーボンなどの導電剤粉末を使用したペースト塗着式を使わず、球状の水素吸蔵合金粉末とその周囲にこれを取り巻くように複数個が配置された金属導電剤粉末の少なくとも2種の粉末からなり、互いに接触する部分は通電によるジュール熱により焼結されている負極である。

【0019】さらに、金属導電剤粉末は、合金粉末の周囲にこれを取り巻くように複数個が配置されている。さらに、外部より圧力をかけ、粉末同士が密着している状態で、通電して焼結することにより、強固な導電ネットワークが作られている。この通電焼結された強固な導電ネットワークにより、高耐食性および高耐久性を保ちつつ、従来の水素吸蔵合金電極と同様の高率放電特性を確保している。

【0020】図1に、本発明の水素吸蔵合金電極1の概念図を示す。球状の水素吸蔵合金粉末2とその周囲にこれを取り巻くように複数個が配置された金属導電剤粉末3からなり、これらの接触部分4は焼結により結合されている。したがって、合金粉末2と金属導電剤粉末3が強固な導電ネットワークを形成しており、高率放電特性が向上する。さらに、球状の水素吸蔵合金粉末2は割れにくいのが、長期のサイクル使用中に一部が割れたとしても、これを取り巻く導電ネットワークがどこかで繋が

により、寿命特性が向上している。

【0021】また、電極を構成する要素がすべて金属元素からなっているため、リサイクルも容易であり、結果として低コストにもなる。

【0022】球状の水素吸蔵合金の耐食性は、合金自体の高均質性に由来する部分もあるが、主には表面積が小さいことによる。逆に、放電特性が劣るのも、主に表面積が小さいためである。したがって、合金粉末の粒径が大きくなると比表面積は小さくなり耐食性が増すが放電特性が悪くなり、粒径が小さくなると比表面積が増えるため、放電特性が向上するが、耐食性が悪くなる。この相反関係から相対的に耐食性を重視する場合は、合金粉末の平均粒径は、 $30\mu\text{m}$ から $90\mu\text{m}$ が好ましい。逆に、相対的に放電特性を重視する場合は、同平均粒径が $30\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、より好ましくは、 $5\mu\text{m}$ から $15\mu\text{m}$ である。平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以下の球状の水素吸蔵合金は、その合成が難しく、ほとんどの場合、活性化ができなくて十分な容量が得られない。

【0023】また、本発明は、負極、正極及びセパレータが一体的に捲回されている渦巻き型または帯状の負極がつつら折りされた角型アルカリ蓄電池において、前記負極は芯材とこれに一体に形成された焼結層とから構成されているものである。本発明の電極は、芯材により電極としての柔軟性を高め、機械的応力に耐えることができる。このため、極板を捲回したり、つつら折りにする渦巻き型または角形電池に最適である。さらに、前記芯材はラスメタルまたはパンチングメタルに代表される平面状芯材であり、その両面に焼結層が形成されているのが好ましい。これは、球状の水素吸蔵合金粉末と金属導電剤粉末との強固な導電ネットワークを壊すことなく、電極に柔軟性を付与することができるからである。例えば、スポンジメタルの様な3次元的芯材の場合、通電焼結の際に芯材部分にのみ電流が流れ、水素吸蔵合金粉末と金属導電剤粉末との結合が妨げられ、強固な導電ネットワークができない。

【0024】逆に、芯材がない場合は、前記負極、正極及びセパレータは平板状または塊状である角型またはボタン型アルカリ蓄電池であるのが好ましい。つまり、芯材の無い通電焼結式水素吸蔵合金電極は、電極としての強度は十分確保できているが、変形に対しては柔軟性がない。このため、極板を焼結時から変形させない角型またはボタン型アルカリ蓄電池に最適である。

【0025】また、前記金属導電剤は、ニッケル(Ni)であることが好ましい。これは、電子伝導性、化学的安定性、展延性、価格、および電気化学的安定性の総合的な性能に優れているという理由からである。特に、本発明の課題解決の点からは、電気化学的安定性を重視して選定している。例えば、Niより安価な鉄は、化学的安定性、電気化学的安定性に劣る。金属導電剤としては、Niとともによく使われているコバルトや銅は電子

伝導性、化学的安定性および展延性に優れているが、溶解電位が低いため、電気化学的安定性に劣る。また、電気化学的安定性がNiより良い金、白金などの貴金属は材料コストの点で高価である。

【0026】さらに、前記合金粉末の表面部分は、その内部より組成的にNiの存在量が多い、つまりNiが富む組成であるのが好ましい。これは、極板に電極活性を付与するという効果の他に、合金粉末と金属導電剤粉末の間の焼結がより強固になるので極板強度が向上するためである。

【0027】次に、本発明の水素吸蔵合金電極の製造方法を説明する。すなわち、本発明は、(a)アトマイズまたは遠心噴霧法により球状の水素吸蔵合金粉末を合成し、(b)前記水素吸蔵合金粉末と金属導電剤を均一に混合し、(c)前記混合物を加圧しつつ通電することで粉末相互の接触部を焼結することを特徴とする電極の製造法に関する。

【0028】工程(a)においては、所望する組成の水素吸蔵合金を得るために、必要な原材料を常法によって調査し、その混合物を高周波誘導加熱等で溶湯とし、その溶湯を不活性ガスの圧力を利用して、不活性雰囲気チャンバー内に吹き出して球状の粉末を作成する(この方法をアトマイズ法と称す)。または回転するディスク上に滴下し、遠心力で吹き飛ばして球状の粉末を作成する(これは遠心噴霧法という)。これらの方法で作られた水素吸蔵合金は均質性が高く、耐食性が高いことが知られている。

【0029】工程(b)においては、(a)で得られた水素吸蔵合金を粉砕することなく、球状のまま使用する。前記水素吸蔵合金粉末と金属導電剤を混合するには、従来方法で行えばよいが、混合に際し圧縮及び摩擦作用を併用する。つまり、壁面にこすりつけるように混合するシータコンポーザーを使用すると、よく混合され、前記水素吸蔵合金粉末の球表面上に金属導電剤粉末をとりまくように配置できるので好ましい。この工程で混合が不十分であれば、後述の工程が最適の条件で行われても、金属導電剤粉末が偏在し、水素吸蔵合金粉末のみが焼結され、初期の強度は充分でも電極として使用した際に水素吸蔵合金が微粉化し、電極の強度が落ちて耐久性が悪くなる。従来の合金粉末の様に、粉砕され角張っていると、粉末の凹部に金属導電剤粉末が濃集し、電極全体としてのネットワークが確保できない。

【0030】工程(c)においては、前記水素吸蔵合金粉末および金属導電剤の混合物は、2本の回転ロールにより加圧され、高密度のシートに成形されると同時に、ロール間に流される電流により加熱されて焼結し、電極となる(通電焼結法)。

【0031】図2にその装置の一例の模式図を示す。図2において、前記混合物5を、仕切板6で規制しながら2つのロール7の間に供給し、シート状に成形すると同

時に前記2つのロール7の間に通電し、加熱焼結して水素吸蔵合金電極1を得る。

【0032】この製造法によると、工程(c)で、前記球状の水素吸蔵合金粉末と金属導電剤粉末とが、圧力により相互に押しつけられ、強固に接触している状態で通電加熱により焼結されるため、接触部分が多く、しかも結合も強くなり、導電性が良くなる。また、高压の接触により表面エネルギーが小さくなった状態で加熱焼結するため、加熱エネルギーが少なく済み、水素吸蔵合金と金属導電剤との反応がごく表面だけに押さえられ、水素吸蔵合金の容量劣化を押さえることもできる。したがって、圧力が高すぎると当然、合金粉末が破壊されるなどの不都合があるが、通電焼結時にはある程度の圧力が必要である。これは、合金粉末の合金組成、粒径、表面状態の違いまたは使用する金属導電剤等により圧力と電流値の適正値が異なるからである。

【0033】また、本発明は、(c)の工程において、前記混合物を芯材の両面に供給しつつ加圧と通電焼結を同時に施して電極を形成する電極の製造法にも関する。

【0034】つまり、工程(c)においては、前記水素吸蔵合金粉末および金属導電剤の混合物は、2本のロール間に通された芯材の両面に供給され、加圧されると同時に、ロール間に流される電流により通電焼結され、電極となる。図3にその装置の一例の模式図を示す。

【0035】図3において、図2と同じ番号付与部分は、図2のそれと同じ作用効果を持つものである。コイル8から芯材9を引き出し、2つのロール7間に通す。前記混合物5を、芯材の両面に仕切板6で規制しながら芯材の両面と2つのロール7の間に供給し、シート状に成形すると同時に前記2つのロール7の間に通電し、加熱焼結して芯材と一体化した水素吸蔵合金電極10を得る。

【0036】この製造法によると、工程(c)で、前記球状の水素吸蔵合金粉末と金属導電剤粉末とが、圧力により押しつけられ、強固に接触している状態で通電加熱により焼結されるため、結合が強くなり、導電性が良くなるうえに、一体化した芯材により極板に柔軟性を与えることができる。

【0037】また、前記芯材はラスメタルまたはパンチングメタルに代表される平面状芯材であるのが好ましい。これは、電極としても球状の水素吸蔵合金と金属導電剤粉末との強固な導電ネットワークを壊すことなく、電極に柔軟性を付与することができるからである。そのうえ、ロールの間に通しやすく、混合物を芯材の両面に供給しやすくなる。さらに、通電焼結時の加圧も一定になるという利点もある。逆に、スポンジメタルの様な3次元状芯材の場合、通電焼結の際に芯材部分にのみ電流が流れ、水素吸蔵合金粉末と金属導電剤粉末との結合が妨げられ、強固な導電ネットワークが得られない。

【0038】以上述べたこれらの製造法において、工程

(a)と工程(b)の間に、前記水素吸蔵合金粉末を表面Ni富化処理するのも好ましい。これは、水素吸蔵合金の表面の酸化物等を除去し、Niに富む組成とすることにより、前記金属導電剤と焼結しやすくすると共に、電極としての活性を付与するためである。

【0039】さらに、この処理は、合金粉末を酸でエッチングした後水洗する酸処理と、合金粉末を高温のアルカリ液でエッチングした後水洗するアルカリ処理とを組み合わせを行い、処理後の合金を乾燥させたものが好ましい。これは、球状の水素吸蔵合金は粉碎を行っていないため、粉末の表面は、すべて鑄造冷却時に表面であった部分である。したがって、チャンバー内の不純物としての極微量の酸素で表面が強く酸化されており、アルカリ処理または酸処理単独では、表面処理の効果が現れにくい。あらかじめ酸処理で表面の酸化物を除去し、その後アルカリ処理でNiに富む表面を作る方法と、最初にアルカリ処理でNiに富む表面を作り、その後、酸処理で酸化物由来の水酸化物や希土類水酸化物を除去する方法のいずれの方法でもかまわない。

【0040】また、この処理は、シートコンポーザーやボールミルで、粉末表面に超微粒子を塗りつけるメカノフュージョン法によりニッケル黒を粉末表面に付着させるものでも好ましい。この方法では、合金を乾燥させる工程は不要となる。

【0041】また、本発明はさらに、(a)球状の水素吸蔵合金粉末を合成し、(b)この粉末を酸処理とアルカリ処理を組み合わせる表面処理し、(c)ついで表面処理された合金粉末を金属導電剤、水及び水溶性増粘剤と練合してペーストを調整し、(d)このペーストで作成したシートを乾燥し、(e)乾燥したシートを加圧しつつ通電発熱させて焼結することを特徴とする電極の製造法に関する。

【0042】工程(a)においては、第1の製造法と同様に、所望とする組成の水素吸蔵合金を得るために、必要な原材料を常法によって調合し、アトマイズ法または遠心噴霧法により球状の水素吸蔵合金粉末を合成する。

【0043】工程(b)においては、酸処理とアルカリ処理を組み合わせる前記合金粉末を表面処理する。これは、第1の製造法と同様に、球状の水素吸蔵合金の表面にある強固な酸化物等を除去し、Niに富む表面とすることにより、電極としての活性を付与すると共に、合金粉末と金属導電剤粉末との接触部分を焼結しやすいためである。この組み合わせは、あらかじめ酸処理で表面の酸化物を除去し、その後、アルカリ処理でNiに富む表面を作る方法と、最初にアルカリ処理でNiに富む表面を作り、その後、酸処理で酸化物由来の水酸化物や希土類水酸化物を除去する方法のいずれの方法でもかまわない。

【0044】工程(c)においては、表面処理された合金粉末を乾燥させることなく、前記合金粉末と金属導電

剤と水及び水溶性増粘剤により練合してペースト状にする。

【0045】工程(b)で表面処理された合金粉末は、表面が活性化ため、逆に大気中で激しく劣化し、最悪の場合、粉末が発火することもある。したがって、水洗した合金を乾燥させて空気と触れさせることを避け、合金表面に水が残っている状態で、水及び水溶性増粘剤を使用して混合物をペースト状とすることが望ましい。

【0046】したがって、工程(b)を省略した場合や、アルカリ処理または酸処理単独の場合は、ペースト状にする効果が少なくなるが、行っても問題は無い。

【0047】前記合金表面に水が残っている状態でのペースト調整に最低必要な合金の含水率は、おおむね3%程度である。上限は、使用する増粘剤と出来上がりのペースト粘度によって許容量が違うが、例えばCMC2%溶液を増粘剤とした場合は、約8%である。ここで前記増粘剤を水溶性としたのは、完成した極板中に残留したとしても、電池として電解液中で使用する際には、容易に粉末表面より剥離し、電極抵抗を低減することができるからである。

【0048】なお、増粘剤はポリビニルアルコール(PVA)等、その他の水溶性増粘剤でもかまわない。

【0049】また、乾燥から電極作成、電池作成を連続的に非酸化雰囲気で行う場合など、合金粉末の安全性や保存性を問題にしなければ、第1の製造法と同様に水や水溶性増粘剤を使わなくともかまわない。

【0050】工程(d)においては、前記ペーストをシート状にする。これは、ペーストを乾燥させると流動性に欠け、シート状への成形が難しいため、予めシート状にしておく。

【0051】そしてシートを乾燥する。これは、温風乾燥、真空乾燥等常法により行えば良い。この場合、合金粉末の表面が部分的に、増粘剤によって覆われているので、温風乾燥で徐々に合金表面の水を除去することにより、急激な酸化で発火することを避けるのが好ましい。このようにすれば、以後、前記シートを大気中で扱える。

【0052】工程(e)においては、乾燥したシートを加圧しつつ通電焼結により電極を形成する。この場合、通電焼結での加圧は、調厚圧延と同様の効果になるが、通電焼結の作用効果は、第1の製造法の場合と同様である。この際、通電による発熱のため、CMC等の水溶性増粘剤はほとんど揮発する。したがって、この増粘剤は電池内ではほとんど残留しないし、わずかに残った増粘剤も水溶性のため電解液中に溶出し、電極反応の妨げにならない。

【0053】また、工程(d)において、前記ペーストを、対をなす回転ロールの上側から供給し、ロール間を通す加圧処理によりシート状とするのが好ましい。この場合、芯材の有無はどちらでもかまわない。

【0054】さらに、工程(d)において、前記ペーストをラスメタルまたはパンチングメタルからなる芯材の両面に塗着することによりシート状にするのも好ましい。この場合、芯材は必須のものであるが、ペースト塗着式とほぼ同じ装置・作業で、シートにすることができる。

【0055】

【実施例】<実施例1>

(a) 合金製造

10 市販の合金原料を用い、所望の組成、例えば式 $MmNi_{3.55}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_{0.75}$ (Mmはミッシュメタル)に示す組成となるように、合金原料を調合した。この調合物をアルゴンガス雰囲気にした高周波溶解炉中で溶解し、この溶湯をアルゴン雰囲気のチャンパー内へアルゴンガスで噴霧するアトマイズ法で、球状の水素吸蔵合金粉末を得た。さらに、前記粉末を分級し、平均粒径 $30\mu m$ の粉末とした。

【0056】(b) 混合

20 工程(a)で得た球状の水素吸蔵合金と平均粒径 $0.5\mu m$ のNiの粉末(インコ社製INCO255)を、10:1の重量比率で、アルゴンガス雰囲気中シートコンポーザーで良く混合した。

【0057】(c) 通電焼結

30 工程(b)で得た混合物をアルゴンガス気流中で、図2に示す装置により、加圧し、高密度のシートに成形すると同時に、ロール間に流される電流により加熱して焼結し、電極とした。本実施例においては、ロール径、ロール幅はそれぞれ $200mm$ 、 $45mm$ であり、ロール7の間のギャップは、 $0.3mm$ として、ロール周速度 $2mm/s$ で混合物5を供給し、幅約 $42mm$ のシート状に成形すると同時に前記2つのロール7の間に単位ロール幅当たり $100A/mm$ の電流密度で通電し、そのジュール熱により加熱焼結して、厚さ約 $0.35mm$ の水素吸蔵合金電極1を得た。

【0058】できあがった合金電極1は、図1に示す概念図と同じ構造であった。つまり、球状の水素吸蔵合金粉末2とその周囲にこれを取り巻くように複数個が配置された金属導電剤粉末(Ni粉末)3からなり、互いの接触部分4は焼結により結合されていた。

40 【0059】<実施例2~4>

(a) 合金製造

工程(a)においては、いずれの実施例も実施例1と同様の方法で、平均粒径 $30\mu m$ の粉末を得た。

【0060】以下の表面処理の工程は実施例ごとに後述のとおりに行った。

【0061】(b1) アルカリ処理(実施例2)

50 工程(a)で得られた合金粉末を、 $100^{\circ}C$ の水酸化カリウム31%溶液中に1時間浸漬してアルカリ処理した。用いた溶液量は、重量で処理した合金の3倍量とした。ついで、アルカリ処理後の合金粉末を中性になるま

で水洗した。

【0062】(b2) アルカリ処理+酸処理(実施例3)

工程(a)で得られた合金粉末を、100℃の水酸化カリウム31%溶液中に1時間浸漬してアルカリ処理した。ついで、アルカリ処理後の合金粉末を中性になるまで水洗した。次に60℃でpH3.4の酢酸水溶液中に20分浸漬し酸処理した。その後、3回水洗した。用いた溶液量は、それぞれ重量で処理した合金の3倍量とした。

【0063】(b3) 酸処理+アルカリ処理(実施例4)

工程(a)で得られた合金粉末を、25℃でpH2の塩酸水溶液中に20分浸漬することで酸処理した。3回水洗後、100℃の水酸化カリウム31%溶液中に1時間浸漬してアルカリ処理した。ついで、アルカリ処理後の合金粉末を、中性になるまで水洗した。用いた溶液量は、それぞれ重量で処理した合金の3倍量とした。

【0064】(c) 練合

工程(c)においては、工程(b1)から(b3)のいずれかで得た合金粉末を大気中で放置することにより含水率を4%程度に調整した。前記合金粉末に実施例1と同様のNi粉末を、水分は計算に入れないで、10:1の重量比率になるように加え、さらに、この混合物に対し、水溶性増粘剤であるCMC2%水溶液と水を100:7:4の重量比率になるように加えて練合し、ペースト状にした。

【0065】(d) シート成形

工程(d)においては、図2と似た構造の冷間ロールを用い、前記ペーストを、仕切板で規制しながら2つのロールの間に供給し、幅42mmのシート状に成形する。さらに、シートを42mmの長さに切り取り、温風乾燥を行う。

【0066】(e) 通電焼結

工程(d)で得た乾燥シートを、実施例1と同じ装置により、加圧し、さらに高密度のシートに成形すると同時に、ロール間に流される電流により加熱して焼結し、電極とする。この場合の通電条件は、単位ロール幅あたり、100A/mmの電流密度で通電した。

【0067】これらの電極は、結果的に実施例1と同じ構造を持っていた。実施例1との違いは球状の水素吸蔵合金粉末2の表面部分が、組成的にNiが多くなっており、接触部分4の強度が強くなっていた。

【0068】<比較例1>比較のため、従来方法である高周波溶解鑄造法により、実施例1と同じ式 $MmNi_{3.55}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_{0.75}$ (Mmはミッシュメタル)に示す組成となる水素吸蔵合金インゴットを合成し、前記インゴットを機械粉砕し、平均粒径が $30\mu m$ の粉末とした。そして、実施例2と同じ方法で合金粉末にアルカリ処理を行った。さらに、従来方法でこの合金粉末

と、導電剤としての炭素粉末、ならびにSBRおよびCMCを水で練合してペーストを作成した。このペーストをパンチングメタルに従来方法で、塗着した後、乾燥およびプレスを行い、電極とした。

【0069】<比較例2>さらに比較のため、実施例2と同じ球状でかつアルカリ処理後の水素吸蔵合金粉末を、比較例1と同じペースト塗着式で電極とした。

【0070】<比較例3>比較例1と同じ方法により、実施例1と同じ組成、同じ粒径の合金粉末を得た。その後、この合金粉末と実施例1と同じNi粉末を、実施例1と同じ方法で良く混合し、通電焼結して水素吸蔵合金電極を得た。

【0071】<比較例4>比較例3と同じ合金粉末を、実施例2と同様のアルカリ処理を行い、真空中で乾燥した後、比較例3と同様に、この合金粉末とNi粉末を良く混合し、通電焼結して水素吸蔵合金電極を得た。

【0072】比較例3、4の水素吸蔵合金電極1は、図4の構造の模式図に示すように、粉砕された水素吸蔵合金粉末11の凹部に金属導電剤粉末3が濃集し、結果として接触部分4も偏り、良好な導電ネットワークが形成できていなかった。

【0073】[評価] 次に、以下のようにボタン型密閉アルカリ蓄電池を作成して、放電特性およびサイクル寿命を測定した。

【0074】前述の方法で製造した実施例1~4及び比較例1~4の合金電極を、それぞれ直径20mmの円形に切り取って負極を得た。それぞれの電極に含まれる水素吸蔵合金の重量は約0.6gである。さらに、この負極を100mAhの容量を持つ水酸化ニッケルからなる正極とセパレータを介して重ねあわせ、電極体を構成した。ついで、この電極体を電池缶内に挿入し、所定量の電解液を注入して封口した。

【0075】放電特性は、常温でのレート特性で評価した。

【0076】具体的には、まず25℃で0.1C(10mA)の電流で12時間の充電と0.2C(20mA)の電流で電池電圧が0.8Vになるまでの放電を10回繰り返す、その放電容量を評価した。球状の水素吸蔵合金を塗着した負極を用いた電池や表面Ni富化処理を行わなかった合金を用いた電池は活性しにくかったが10サイクルではすべて約100mAの放電容量が得られた。さらに、11サイクル目では、放電を1C(100mA)、12サイクルでは2C(200mA)で行い、放電率を評価した。結果を表1に示す。

【0077】サイクル寿命試験は、20℃において1C電流(100mA)で1時間充電した後、1Cの電流で放電して行った。放電終止電圧は0.8Vであった。このときの放電容量が、電池容量の70%(70mAh)になった時点のサイクル回数をサイクル寿命(回)とした。結果を表2に示す。

【0078】表1、2からわかるとおり、実施例1～4においては、放電特性およびサイクル寿命がともに良好な電池が得られた。これは、球状の水素吸蔵合金粉末の高耐食性を失うことなく、Ni粉末との強固な導電ネットワークにより、放電特性が向上しているためである。従来から、良く使われているペースト塗着式において粉碎した水素吸蔵合金に比べ、球状の水素吸蔵合金の放電特性が悪いのは、主に表面積が小さいため、電極反応に劣ると、導電が取れにくいことによる。さらにアトマ*

*イズ法により作成した合金は、合成時にできた表面酸化膜が厚く、また粉碎による新鮮面の形成がないためによる。

【0079】比較例3、4のサイクル特性が悪いのは、微粉化のしやすい粉碎合金を用いているのに、導電ネットワークもなく、さらに、結着剤による結びつきもないため、極板としての耐久性に劣るためである。

【0080】

【表1】

放電電流密度	0.2C (20mA) 10サイクルでの 放電容量	1C (100mA) 11サイクルでの 放電容量	2C (200mA) 12サイクルでの 放電容量
実施例1	103mA	90mA	81mA
実施例2	102mA	93mA	85mA
実施例3	103mA	98mA	90mA
実施例4	101mA	97mA	89mA
比較例1	99mA	89mA	80mA
比較例2	95mA	86mA	78mA
比較例3	98mA	78mA	48mA
比較例4	100mA	90mA	79mA

【0081】

【表2】

	電池容量が70%となった サイクル数
実施例1	1030
実施例2	1015
実施例3	1028
実施例4	1025
比較例1	818
比較例2	945
比較例3	536
比較例4	456

【0082】＜実施例5＞

(a) 合金製造

工程(a)においては、実施例1と同様の方法で、平均粒径30μmの球状の水素吸蔵合金粉末を得た。

【0083】(b) 混合

工程(b)においても、実施例1と同様の方法で、工程(a)で得た合金粉末と実施例1と同じNiの粉末を、アルゴン雰囲気中のシータコンポザーで良く混合した。

【0084】(c) 通電焼結

工程(b)で得た混合物を図3に示す装置により、芯材の両面に供給しつつ、加圧し、高密度のシートに成形すると同時に、ロール間に流される電流により加熱して焼結し、電極とする。

【0085】加熱焼結して本実施例において、ロール径、ロール幅はそれぞれ200mm、45mmであり、ロール7の間のギャップは、0.3mmとして、コイル8から厚さ0.06mmの芯材9を引き出し、2つのロール7間に通す。前記混合物5を、芯材の両面に仕切板6で規制しながら芯材の両面であつ、2つのロール7の

間に供給し、ロール周速度 2 mm/s で、幅約 4.2 mm のシート状に成形すると同時に前記2つのロール7の間に単位ロール幅当たり 300 A/mm の電流密度で 1 ms 負荷、 2 ms 休止のパルス通電し、そのジュール熱により加熱焼結して、厚さ約 0.35 mm の芯材と一体化した水素吸蔵合金電極10を得た。

【0086】この水素吸蔵合金電極の構造は、パンチングメタルの両面に、合金粉末とNi粉末からなる焼結層がある構造となっていた。

【0087】＜実施例6～8＞

(a) 合金製造

工程(a)においては、いずれの実施例も実施例1と同様の方法で、平均粒径 $30\text{ }\mu\text{m}$ の粉末を得た。

【0088】以下の表面処理の工程は実施例ごとに後述のとおりに行う。

【0089】(b1) アルカリ処理 (実施例6)

実施例2と同様に、アルカリ処理した。

【0090】(b2) アルカリ処理+酸処理 (実施例7)

実施例3と同様に、工程(a)で得られた合金粉末をアルカリ処理した。ついで酸処理した。

【0091】(b3) 酸処理+アルカリ処理 (実施例8)

実施例4と同様に、工程(a)で得られた合金粉末を酸処理した。ついでアルカリ処理した。

【0092】(c) 練合

工程(c)においては、工程(b1)から(b3)のいずれかで得た球状の水素吸蔵合金粉末を大気中で放置することにより含水率を4%程度に調整した。これらの合金粉末に実施例1と同じNi粉末を加え、さらに、水溶性の増粘剤である2%CMC水溶液と水を、合金中の水分は計算に入れないでそれぞれ、 $100:10:7:4$ の重量比率になるように加えて練合し、ペースト状にした。

【0093】(d) シート成形

工程(d)においては、公知の方法であるスリットを用いて、前記ペーストをパンチングメタルの両面に塗り、幅約 4.0 mm 長さ約 11.0 mm のシート状に成形し、温風乾燥を行った。

【0094】(e) 通電焼結

工程(d)で得た乾燥シートを、いずれの実施例も実施例5と同様の方法で図3に示す装置により、加圧し、さ

らに高密度のシートに成形すると同時に、ロール間に流される電流により加熱して焼結し、電極とする。この場合の通電条件は、単位ロール幅あたり、 300 A/mm の電流密度で 1 ms 負荷、 2 ms 休止のパルス通電した。

【0095】これらの電極は、結果的に実施例5と同じ構造を持ち、違いは、球状の水素吸蔵合金5の表面状態と接触部分4の強度である。

【0096】＜比較例5、6＞次に、前述の実施例5～8及び比較例1、2で製造した合金電極を用いて、以下のように円筒型密閉アルカリ蓄電池を作成した。ここで、比較例1、2のボタン型電池と区別するため、比較例1、2の合金電極により作成した円筒型密閉アルカリ蓄電池をそれぞれ比較例5、6とする。

【0097】〔評価〕作成した円筒型密閉アルカリ蓄電池で、放電特性およびサイクル寿命を測定した。前記合金電極を、それぞれ重量が 7.0 g になるように、縦約 40 mm 、横約 100 mm に切り取って負極を得た。この負極と、 1200 mAh の容量を持つ水酸化ニッケルからなる正極及びセパレータを用い、捲回して渦巻き状電極体を構成した。ついで、この電極体を電池缶内に挿入し、電解液を注入して封口した。

【0098】放電特性は、常温でのレート特性で評価した。

【0099】具体的には、まず 25°C で 0.1 C (120 mA)の電流で12時間の充電と 0.2 C (240 mA)の電流で電池電圧が 0.8 V になるまでの放電を10回繰り返す、その放電容量を評価した。球状の水素吸蔵合金を塗着した負極を用いた電池や表面Ni富化処理を行わなかった合金を用いた電池は活性しにくかったが10サイクルではすべて約 1200 mA の放電容量が得られた。さらに、11サイクル目では、放電を 1 C (1200 mA)、12サイクルでは 2 C (2400 mA)で行い、放電率を評価した。その結果を表3に示す。

【0100】サイクル寿命試験は、 20°C において 1 C 電流(1200 mA)で1.2時間充電した後、 1 C の電流で放電して行った。放電終止電圧は 0.8 V であった。このときの放電容量が、電池容量の70%(840 mAh)になった時点のサイクル回数をサイクル寿命(回)とした。その結果を表4に示す。

【0101】

【表3】

17

18

放電電流密度	0.2C (240mA) 10サイクルでの 放電容量	1C (1200mA) 11サイクルでの 放電容量	2C (2400mA) 12サイクルでの 放電容量
実施例5	1236mA	1080mA	972mA
実施例6	1224mA	1116mA	1020mA
実施例7	1236mA	1176mA	1080mA
実施例8	1212mA	1164mA	1068mA
比較例5	1188mA	1068mA	960mA
比較例6	1140mA	1032mA	936mA

【0102】

【表4】

	電池容量が70%なった サイクル数
実施例5	515
実施例6	507
実施例7	514
実施例8	510
比較例5	409
比較例6	473

【0103】表3、4からわかるとおり、実施例5～8においては、高率放電特性及びサイクル寿命が良好な電池が得られた。これは、芯材に保持されている球状の水素吸蔵合金粉末の高耐食性を失うことなく、Ni粉末との間の強固な導電ネットワークにより、高率放電特性が向上したためである。

【0104】

【発明の効果】以上、説明したとおり、本発明のアルカリ蓄電池は、負極に球状の水素吸蔵合金粉末を用いたことと、この合金粉末と金属導電剤粉末とが相互に通電焼

結により強固な導電ネットワークを形成していることにより、サイクル寿命にすぐれ、耐食性が向上しており、さらに放電特性も向上している。

【0105】また、電極を構成する要素がすべて金属元素からなっているため、リサイクルも容易であり、結果として低コストにもなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の負極の構造を示す概念図

20 【図2】本発明の電極製造装置の一例を示す模式図

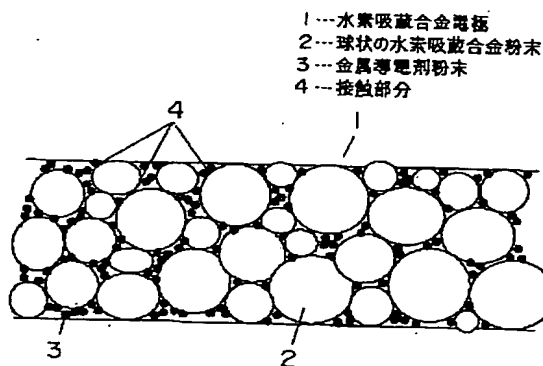
【図3】同電極製造装置の別な例を示す模式図

【図4】比較例の負極の構造を示す概念図

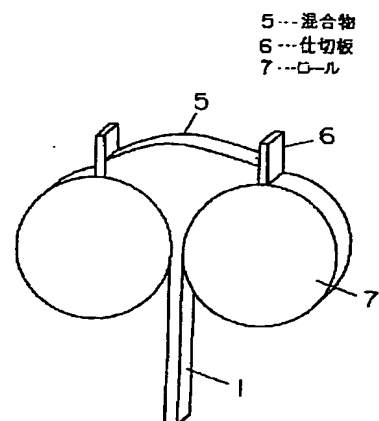
【符号の説明】

- 1 水素吸蔵合金電極
- 2 球状の水素吸蔵合金粉末
- 3 金属導電剤粉末
- 4 接触部分
- 5 混合物
- 6 仕切板
- 7 ロール
- 8 コイル
- 9 芯材
- 10 芯材と一体化した水素吸蔵合金電極
- 11 粉砕された水素吸蔵合金粉末

【図1】

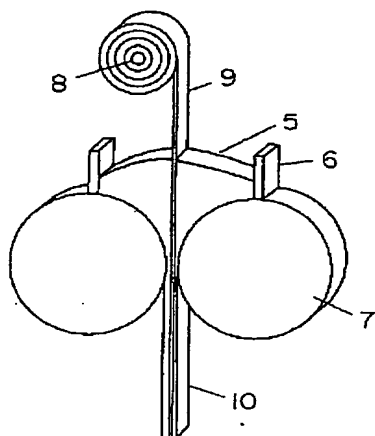


【図2】



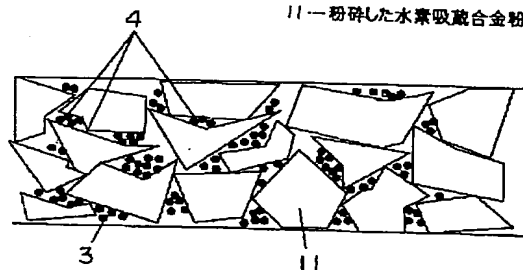
【図3】

8…コイル
9…芯材
10…芯材と一体化した水素吸蔵合金電極



【図4】

11…粉碎した水素吸蔵合金粉末



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

H 0 1 M 10/30

識別記号

F I

H 0 1 M 10/30

ターム* (参考)

Z

F ターム (参考) 5H017 AA02 AS10 BB00 BB01 BB04
BB16 CC05 HH05
5H028 AA05 BB00 BB03 BB05 BB06
BB10 BB15 CC08 CC10 EE01
EE10
5H050 AA02 AA07 BA14 CA03 CB17
DA09 EA03 FA12 FA14 FA17
GA00 GA02 GA03 GA10 GA14
GA22 GA27 HA12

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.